

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170825  
 (43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.CI. C08F 12/06  
 C08F 2/44  
 C08F 12/32  
 C08F220/32

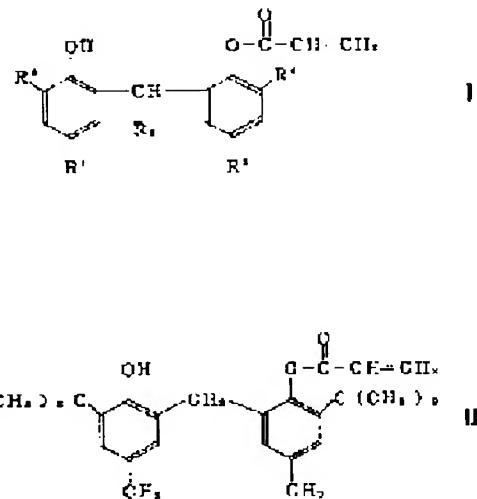
(21)Application number : 03-355550 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
 (22)Date of filing : 24.12.1991 (72)Inventor : SATO YOSHINORI  
 SHIROTA DAIGO

(54) PRODUCTION OF AROMATIC MONOVINYL RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having a low content of a low-molecular-weight component, can prevent oil deposition on a mold and excels in moldability by adding a polymerization initiator and a specified thermal deterioration inhibitor to the system in the polymerization of an aromatic monovinyl monomer and devolatilizing the mixture.

CONSTITUTION: A process for producing an aromatic monovinyl resin by continuously polymerizing an aromatic monovinyl monomer in the polymerization step and removing unreacted material and/or the solvent from the reaction mixture after the polymerization in the devolatilization step, wherein a polymerization initiator is used, and 0.01-0.5wt.% phenolic thermal deterioration inhibitor of formula I (wherein R1, R2, R3 and R4 are each 1-5C alkyl) (e.g. a compound of formula II) is added during the course between the polymerization step and the devolatilization step, and the devolatilization is performed in the devolatilization step until the amount of the low-molecular component is decreased to 0.4wt.% or below. According to the above process, the content of the low-molecular-weight component in the resin is reduced, the oil deposition on a mold can be prevented, and therefore a monovinyl aromatic composition excellent in moldability can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.10.1997  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 2875424  
 [Date of registration] 14.01.1999  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170825

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 12/06	M J T	7211-4 J		
2/44	M C R	7442-4 J		
12/32	M J Y	7211-4 J		
220/32	MMM	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号	特願平3-355550	(71)出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)12月24日	(72)発明者	佐藤 義則 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
		(72)発明者	城田 大吾 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油 化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 久保田 藤郎 (外1名)

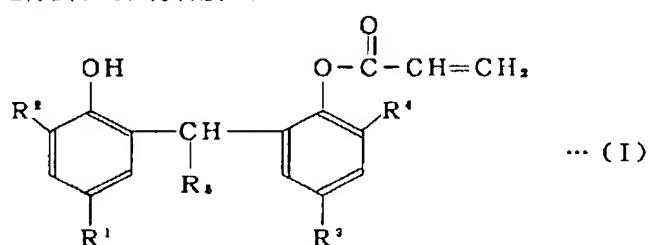
(54)【発明の名称】 芳香族モノビニル系樹脂の製造方法

(57)【要約】

【構成】 芳香族モノビニル系単量体を重合工程にて連続的に重合し、次いで脱揮工程にて重合反応後の反応物から未反応物及び／又は溶剤を除去して、芳香族モノビ

ニル系樹脂を製造するにあたり、重合開始剤を用いると共に、一般式(I)

【化1】



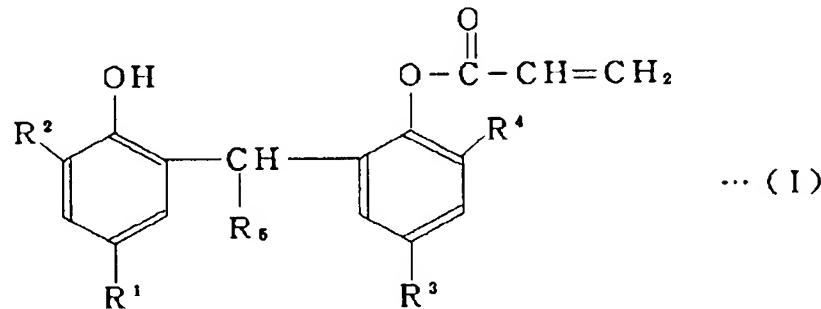
〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ1～5個の炭素原子を有するアルキル基を示し、R<sup>5</sup>は水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を示す。〕で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01～0.5重量%を、重合工程から脱揮工程に入るまでの間にて添加し、脱揮工程において低分子量成分が0.4重量%以下となるま

で脱揮することを特徴とする芳香族モノビニル系樹脂の製造方法。

【効果】 樹脂中の低分子量成分が少なく、金型へのオイル付着が防止でき、従って成形性に優れたモノビニル芳香族樹脂組成物を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族モノビニル系単量体を重合工程にて連続的に重合し、次いで脱揮工程にて重合反応後の反応物から未反応物及び／又は溶剤を除去して、芳香族モノ



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は、それぞれ1～5 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、R<sup>5</sup> は水素原子又は1～5 個の炭素原子を有するアルキル基を示す。〕で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01～0.5重量%を、重合工程から脱揮工程に入るまでの間に添加し、脱揮工程において低分子量成分が0.4重量%以下となるまで脱揮することを特徴とする芳香族モノビニル系樹脂の製造方法。

【請求項2】 一般式(I)で表わされるフェノール系熱劣化防止剤を、重合工程から脱揮工程に入るまでの間であって、かつ、芳香族モノビニル系単量体の重合率が50%以上となった時点において添加する請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

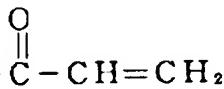
【産業上の利用分野】 本発明は、電気製品材料や各種工業材料に用いられる芳香族モノビニル系樹脂の製造方法に関し、詳しくは低分子量成分の生成が少なく、射出成形する際に金型へのオイル成分(オリゴマー等の低分子量成分)の付着を防止することができ、成形性に優れた芳香族モノビニル系樹脂を製造しうる方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】 工業規模で生産されるポリスチレン(通常のポリスチレンや耐衝撃性ポリスチレン)は、ほとんどがラジカル重合により生産されている。開始反応に使われるラジカルは、熱によりスチレンから発生する場合と、重合開始剤の分解により発生する場合がある。熱による開始反応の場合に

ノビニル系樹脂を製造するにあたり、重合開始剤を用いると共に、一般式(I)

## 【化1】



… (I)

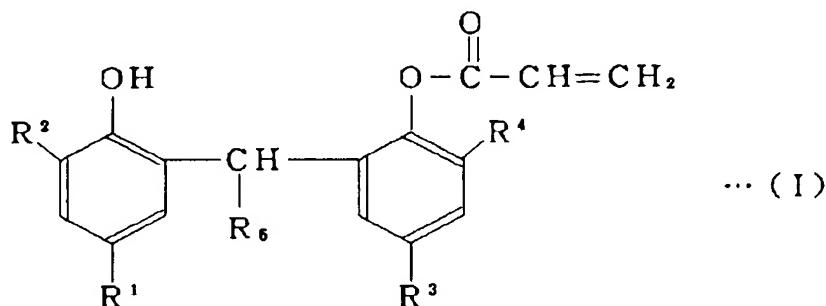
は、モノビニル芳香族の二量体や三量体等の低分子量成分が、生成ポリマーの1重量%程度発生する。これらの低分子量成分は耐熱性を下げたり、射出成形時に金型内で揮発して残留し、これが成形品に転写する等の不良現象を発生させたり、また金型の清掃頻度が増加することにより、生産性を低下させる等の問題を生起する。従って、これらの低分子量成分をできるだけ低減化する必要がある。そこで、重合時の低分子量成分を低減化するために、重合開始剤を添加して、開始剤によるラジカル発生の比率を上げることが行なわれている。しかしながら、この場合には、製品中の揮発分を低減するために、脱揮工程で高温にさらすと、低分子量成分が増加するという問題がある。そこで、脱揮工程を含む後処理工程での低分子量成分の生成を防止することが望まれている。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 このような従来の問題を解決すべく、本発明者らは鋭意研究を進めた結果、重合工程から脱揮工程に入るまでの間に、特定の熱劣化防止剤を特定割合で加え、低分子量成分を脱揮したところ、低分子量成分が少なく、極めて成形性の良いモノビニル系樹脂が得られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0004】 すなわち本発明は、芳香族モノビニル系単量体を重合工程にて連続的に重合し、次いで脱揮工程にて重合反応後の反応物から未反応物及び／又は溶剤を除去して、芳香族モノビニル系樹脂を製造するにあたり、重合開始剤を用いると共に、一般式(I)

## 【化2】



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は、それぞれ1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を示し、R<sup>5</sup> は水素原子又は1～5 個の炭素原子を有するアルキル基を示す。〕で表わされるフェノール系熱劣化防止剤0.01～0.5 重量%を、重合工程から脱揮工程に入るまでの間にて添加し、脱揮工程において低分子量成分が0.4 重量%以下となるまで脱揮することを特徴とする芳香族モノビニル系樹脂の製造方法を提供するものである。

【0005】本発明の方法において、原料として用いる芳香族モノビニル系単量体としては、スチレン単独のみならず、スチレンと共に重合可能な他のビニル系単量体とスチレンとの混合物を挙げることができる。ここでスチレンと共に重合可能な他のビニル系単量体として具体的には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ハロゲン含有ビニルモノマー、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等を例示することができ、これらの1種以上を用いることができる。これらスチレンと共に重合し得るビニル系単量体は、通常、全単量体の30重量%以下、好ましくは10重量%以下の割合で用いられる。

【0006】本発明の方法においては、上記芳香族モノビニル系単量体を重合工程にて連続的に重合させる。重合工程における重合方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば塊状重合法、懸濁重合法、或いは塊状-懸濁重合法のような多段重合法等を用いることができる。

【0007】但し、本発明の方法においては、重合時に重合開始剤を用いる。重合開始剤としては、有機過酸化物、例えば2,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)ブタン、2,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)オクタン、1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(1-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(1-ブチルペルオキシ)バーレートなどのペルオキシケタール類、ジ-1-ブチルペルオキシド、1-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ , $\alpha$ '-ビス(1-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-

1-ブチルペルオキシ)ヘキサン-3などのジアルキルペルオキシド類、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルペルオキシド、3,5-ジクロロペルオキシド、m-トリオイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-2-ブロピルペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジ- $\alpha$ -エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類、1-ブチルペルオキシアセテート、1-ブチルペルオキシソブチレート、1-ブチルペルオキシビラート、1-ブチルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート、1-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサンエート、1-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルペルオキサンエート、1-ブチルペルオキシラウレート、1-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルジペルオキシソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどのペルオキシエステル類、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンノンペルオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンペルオキシド、メチルシクロヘキサンノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類、1-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルペルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類等を挙げることができる。これらの有機過酸化物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0008】ここで塊状重合法を例に挙げて重合方法について説明する。重合開始剤としての有機過酸化物の分解温度に応じて、20～200℃で重合を開始し、塊状

重合を行なう。この塊状重合系には連鎖移動剤、溶剤、一般的な酸化防止剤、ミネラルオイル、シリコンオイル等を適宜添加することができる。

【0009】ここで連鎖移動剤としては、例えば $\alpha$ -メチルスチレンリニアダイマー、n-ドデシルメルカバタン、t-ードデシルメルカバタン、1-フェニル-2-フルオレン、ジベンテン、クロロホルムなどのメルカバタン類、テルペニン類、ハロゲン化合物、テレビノーレン等のテレビビン類等を挙げることができる。この連鎖移動剤の使用量は、特に制限はないが、一般的には単量体に対して、0.005~0.1重量%程度加えれば良い。

【0010】所望に応じて用いられる溶剤としては、芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらに、重合生成物の溶解性を低下させない範囲で、他の溶剤、例えば脂肪族炭化水素類、ジアルキルケトン類を芳香族炭化水素類に混合することができる。この溶剤は、単量体に対して、2.5重量%を超えない範囲で使用するのが好ましい。溶剤が2.5重量%を超えると、重合速度が著しく低下し、かつ、得られる樹脂の衝撃強度の低下が大きくなる。また、溶剤の回収のために、多量のエネルギーを要するので経済性も劣ってくる。溶剤は、重合が進み、比較的高粘度になってから添加してもよいし、或いは重合前から添加しておいてもよいが、重合前に5~15重量%の割合で添加しておく方が、品質が均一化しやすく、重合温度制御の点でも好ましい。

【0011】上記の如き重合工程の後、脱揮工程が行なわれるが、本発明の方法では、重合工程から脱揮工程に入るまでの間に、前記一般式(I)で表されるフェノール系熱劣化防止剤を添加することに最大の特色を有するものである。この熱劣化防止剤は、無酸素下で発生したラジカルを効果的に捕捉安定化することができる構造のものである。なお、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ1~5個の炭素原子を有するアルキル基を示している。また、 $R^5$ は水素原子又は1~5個の炭素原子を有するアルキル基を示しており、特に水素原子又はメチル基が好ましい。このような熱劣化防止剤としては例えば、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(商品名:スミライザーGM、住友化学(株)所有の登録商標)、2,4-ジ-t-アミル-6-(3',5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルベンジル)フェニルアクリレート(商品名:スミライザーGS、住友化学(株)所有の登録商標)、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチル-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,5-ジ-t-ブチル-6-(3'-5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシメチルベンジル)フェニルアクリレート等を挙

げることができる。

【0012】上記熱劣化防止剤の添加量は、ポリマー溶液に対して、0.01~0.5重量%、好ましくは0.03~0.3重量%とする。ここで上記熱劣化防止剤の添加量が0.01重量%未満であると、低分子量成分を充分に除去することはできない。一方、上記熱劣化防止剤を0.5重量%を超えて添加しても、添加量に見合うだけの効果が得られない。上記の如き一般式(I)で表されるフェノール系熱劣化防止剤は、重合工程から脱揮工程に入るまでの間に添加することが必要である。ここで重合工程前や脱揮工程に入つてから、上記熱劣化防止剤を添加しても、目的とする効果を得ることはできない。本発明の方法においては、特に重合工程から脱揮工程に入るまでの間であつて、かつ、芳香族モノビニル系単量体の重合率が、50%以上、特に60%以上(未反応単量体が50%以下、特に40%以下)となった時点において、上記熱劣化防止剤を添加することが望ましい。ここで重合初期に上記熱劣化防止剤を添加すると、重合反応時のラジカルが捕捉されるため、あまり好ましくない。

【0013】重合を塊状重合で行なう場合は、上記の如く、最終的に未反応の芳香族モノビニル系単量体が40重量%以下になるまで重合を進め、かかる芳香族モノビニル系単量体などの揮発分を除去するために、公知の方法にて脱揮処理する。この脱揮工程は、重合反応後の反応物から、未反応物及び又は溶剤を除去するためのものであり、脱揮処理には、例えばフラッシュドラム、二軸脱揮器、薄膜蒸発器、押出器などを用いることができる。なお、脱揮処理の温度は、通常、200~280℃程度であり、また脱揮処理の圧力は通常、1~400torr(トール)程度である。

【0014】脱揮方法としては、例えば加熱下で減圧して除去する方法や、揮発分除去の目的に設計された押出機等を通して除去することが望ましい。この場合、前記フェノール系熱劣化防止剤は、揮発分除去前に添加、混合する。また、重合を塊状-懸濁重合で行なう場合は、部分的に重合した混合物を、台三リン酸カルシウムやポリビニルアルコールなどの懸濁安定剤、又はこれと界面活性剤を併用して、水性媒体中に攪拌しながら分散させ、懸濁重合により反応を完結させる。得られた懸濁ポリマー粒子を含んだスラリーを脱水し、洗浄した後、乾燥、造粒する。この場合、前記フェノール系熱劣化防止剤は、造粒前に添加することが好ましい。

【0015】本発明においては、上記脱揮工程において、低分子量成分が、0.4重量%以下、好ましくは0.35重量%以下となるまで脱揮する。なお、低分子量成分の測定は、具体的には、次の方法で行なった。すなわち、ペレット2gを塩化メチレン80mlに溶解し、160mlのメタノールを加えてポリマーを再沈させる。再沈ポリマーを濾紙で濾過した溶液を、濃縮乾燥

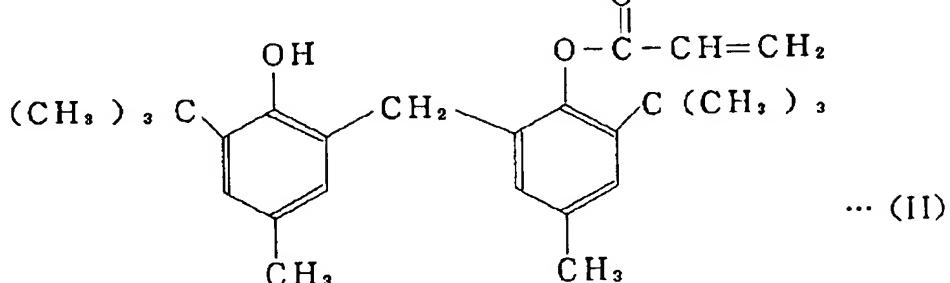
し、クロロホルムを加え20mlとする。この溶液を島津製作所製のガスクロマトグラフィー GC-3BFを使用して測定した。

【0016】以上のようにして、目的とする芳香族モノビニル系樹脂を製造することができる。このような本発明の方法で得られた芳香族モノビニル系樹脂には、所望に応じて、通常用いられている添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、染料、顔料、各種充填剤などを添加することができる。また、他のポリマー、例えば一般的のポリスチレン、ポリフェニレンエーテルなどを配合することもできる。

#### 【0017】

【実施例】次に本発明を実施例により、詳しく説明する。

#### 【0018】実施例1



#### 【0021】

示される構造を有するスミライザーGM  
〔住友化学社製、登録商標、2-t-ブチル-6-  
(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシ-  
ベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートト〕を  
0.3重量%添加した後、ポリマー加熱用ヒーターを持った  
フランシュドラムからなる脱揮工程で、まず温度が  
220°C、圧力が400torr、次に温度が250°C、  
圧力が5torrの二段階の条件で、揮発分を除去し、  
ペレット化した。このペレットの低分子量成分の量と、射出成形したときの金型へのオイル付着状況を第1表に示す。

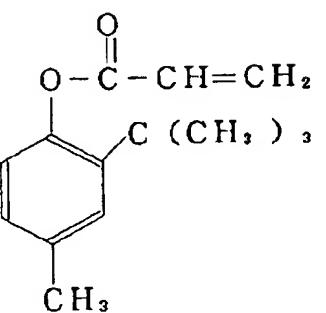
【0022】なお、低分子量成分の測定は前記した方法により行なった。また、金型へのオイル付着状況の確認は次の方法で行なった。270×70×3mmの短冊型の金型を使用して、充填1.0秒で射出成形時にショートショットさせた。50ショット終了後、15分間射出成形を停止し、金型を冷却して、成形体先端部に相当する金型面を観察し、オイルの付着状況を確認した。以後、50ショット毎に、同様にして金型へのオイル付着状況を確認しつつ、500ショットまで成形を繰り返し、金型にオイルが付着し始めたショット数を求めた。

スチレンに、0.05重量%の重合開始剤(1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン)を溶解し、20リットル/時の速度で、容量23リットルの第1重合器に供給し、120°C、攪拌速度200rpmの条件で重合した。次に、この部分重合液を、連続的に、それぞれ容量33リットルの第2、第3重合器に順次供給し、温度120~160°Cで攪拌しながら重合を行なった。各段での重合転化率は、第1重合器では20%、第2重合器では60%、第3重合器では85%であった。

【0019】得られた重合反応液(第3重合器)に、次式(II)

#### 【0020】

#### 【化3】



... (II)

#### 【0023】比較例1

実施例1において、スミライザーGMの代わりに、イルガノックス1076〔チバガイギー社製、登録商標、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を添加したこと以外は、実施例1と同様にして行なった。結果を第1表に示す。

#### 【0024】実施例2

実施例1において、スミライザーGMの添加量を0.1重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして行なった。結果を第1表に示す。

#### 【0025】実施例3

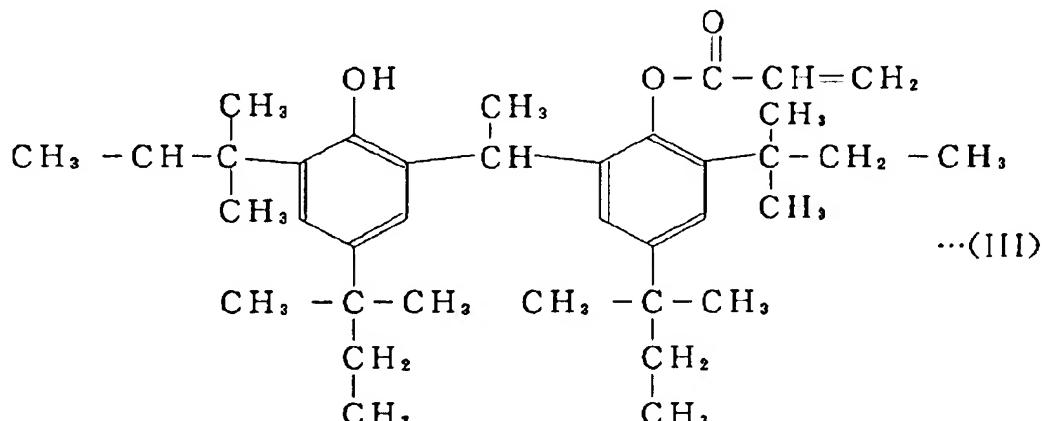
実施例1において、スミライザーGMの添加量を0.2重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして行なった。結果を第1表に示す。

#### 【0026】実施例4

実施例3において、スミライザーGMの代わりに、次式(III)

#### 【0027】

#### 【化4】



【0028】で示されるスミライザーGS【住友化学社製、登録商標】を用いたこと以外は、実施例3と同様にして行なった。

【0029】比較例2

実施例1において、スミライザーGMの添加量を0.05重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして行なった。結果を第1表に示す。

【0030】比較例3

実施例1において、重合開始剤を添加せず、かつ、第1重合器の温度を135°Cとし、第2、第3重合器の温度を140~160°Cとしたこと以外は、実施例1と同様にして行なった。結果を第1表に示す。なお、比較例1~3においては、低分子量成分を0.4重量%以下とすることはできなかった。

【0031】

【表1】

第1表

	劣化防止剤		低分子量成分 (重量%)	金型へオイル付着するまでのショット数
	種類	重量%		
実施例1	スミライザーGM	0.3	0.15	500
実施例2	スミライザーGM	0.1	0.33	400
実施例3	スミライザーGM	0.2	0.22	450
実施例4	スミライザーGS	0.2	0.20	470
比較例1	イルガノックス1076	0.3	0.55	300
比較例2	スミライザーGM	0.005	0.53	300
比較例3*	スミライザーGM	0.3	0.90	100

\*重合開始剤を添加せず

第1重合器の温度135°C、第2、3重合器の温度140~160°C

【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、樹脂中の低分子量成分が少なく、金型へのオイル付着が防止でき、したがって成形性に優れたモノビニル芳香族樹脂組成物を得

ることができる。それ故、本発明はOA機器、家電製品等の電気製品材料として好適であるばかりか、各種工業材料分野で極めて有効に用いることができる。